

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

5

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63008408	A	19880114	JP 86151758	A	19860630	198808 B
JP 94089072	B2	19941109	JP 86151758	A	19860630	199443

Priority Applications (No Type Date): JP 86151758 A 19860630

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63008408	A		9		
JP 94089072	B2		9	C08F-210/18	Based on patent JP 63008408

Abstract (Basic): JP 63008408 A

Ethylene copolymer rubber contains ethylene units, 3-10C alpha-olefin units, 5-ethylidene -2-norbornene (ENB) units and 5-vinyl-2-norbornene (VNB) units. Rubber has (1) (ethylene) / (alpha-olefin) of 50/50-95/5 by mol, (2) (ENB)/(VNB) of 1/1-45/1 by mol, (3) iodine value of 2-50, (4) intrinsic viscosity of 0.7-6.0 dl/g measured at 135 deg.C in decalin and (5) Mw/Mn of more than 6.

The copolymerisation is carried out in presence of (i) V cpds. e.g., VO(OR₂)nCl(3-n) and (ii) Al cpds. e.g. R₂(m)AlCl(3-m) (R₁ and R₂ are alkyl; and m and n are 1-3). (Al) in (ii)/(V in the cpd. (i)) is 2-50 by atom ratio.

The compsn. pref. comprises rubber, fillers, softening agents, curing agents or other additives.

USE/ADVANTAGE - The copolymer rubber having improved extrusion processability and curing property is obtd. The rubber is used for moulding materials. The cured article having improved mechanical strength and dimension stability is obtd.

0/2

Title Terms: COPOLYMER; RUBBER; MOULD; MATERIAL; CONTAIN; ETHYLENE; UNIT; ALPHA; OLEFIN; UNIT; ETHYLIDENE; NORBORNENE; UNIT; VINYL; NORBORNENE

Derwent Class: A18

International Patent Class (Main): C08F-210/18

International Patent Class (Additional): C08C-019/00; C08F-004/68;

C08F-210/16; C08F-236/20; C08J-003/24

File Segment: CPI

?

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-8408

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 F 210/16
4/68

識別記号

M J M
M F G

庁内整理番号

8319-4J
8319-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 エチレン共重合体ゴム

⑯ 特 願 昭61-151758

⑰ 出 願 昭61(1986)6月30日

⑱ 発 明 者 小 田 秀 邦 山口県岩国市室の木町4丁目64番16号

⑲ 発 明 者 南 修 治 広島県大竹市御園1丁目2番5号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男

明 細 書

1. 発明の名称

エチレン共重合体ゴム

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン、炭素数3乃至10の α -オレフィン及びポリエンから成るエチレン共重合体ゴムにおいて、

(a) エチレン/ α -オレフィン(モル比)が50/50乃至95/5、

(b) ポリエンが、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)及び5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)であって、その含有比率ENB/VNB(モル比)が1/1乃至45/1、

(c) 炭素価が2乃至50、

(d) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.7乃至6.0 dl/g、

(e) Q値(重量平均分子量/数平均分子量)が6より大、であることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン・ポリエンランダム共重合体ゴム。

(2) ENB/VNB(モル比)が20/1乃至45/1

の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の共重合体ゴム。

(3) 同一重量平均分子量(光散乱法による)を示すエチレン含有量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレンランダム共重合体の極限粘度 $[\eta]_L$ に対する $[\eta]$ の割合 $g^*([\eta]/[\eta]_L)$ が、0.2乃至0.94の範囲にある特許請求の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の共重合体ゴム。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、エチレン、炭素数3乃至10の α -オレフィン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)及び5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)から成るランダム4元共重合体ゴムに関する。

(従来技術)

三元共重合体ゴムの代表的なものとして、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)共重合ゴム及びエチレン・プロピレン・シクロペンタジエン共重合ゴム等が知られている。

前者の共重合ゴムは、加硫速度が大きく、加硫物の強度が大きいという利点を有しているものの、押出加工性が悪く、特に高速薄肉押出成形によっては綺麗な押出肌を有する成形品に成形することが難しいという欠点がある。

また後者の共重合ゴムは、押出加工性が優れているという利点を有しているが、加硫速度が遅く、また加硫強度もやや劣っている。

このような共重合ゴムの諸特性を改善する目的で、2種以上のポリエン成分を使用することが従来から提案されている(特開昭44-7713, 47-23914, 49-62582, 49-62583号公報参照)。

(解決すべき問題点)

然しながら、上記先行技術の共重合ゴムにおいては、押出加工性、加硫速度及び加硫強度のパランスが充分にとれておらず、更に、形状保持性が未だ十分でない。

したがって本発明の技術的課題は、押出加工性、加硫速度及び加硫強度等の諸特性に加えて、形状

軟性が劣ることとなり、また上記範囲よりも低い場合には加硫ゴムの物性が劣ることとなる。

また ENB/VNB の含有比率(前記特徴(b))は、形状保持性、押出肌及び加硫ゴムの物性に影響する。即ち、VNBの含有比率が少なすぎると形状保持性及び押出肌において不満足なものとなり、また多すぎる場合には加硫ゴムの物性が悪くなる。

沃素価(前記特徴(c))は、上記ポリエン成分の含有量を示す因子である。

135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (前記特徴(d))は、共重合ゴムの分子の大きさを表わす因子であり、ロール加工性、ゴム強度及び押出成形性に影響する。この極限粘度 $[\eta]$ が0.7 dl/g 未満ではロール加工が困難となり、またゴム強度においても不満足なものとなり、6.0 dl/g よりも大となると、ロール巻き付き性や押出成形性が悪化する。

また本発明においては、Q値が6より大であること(前記構成上の特徴(a))により、形状保持性が顕著に向上するものである。

保持性が顕著に向上せしめることにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の4元共重合体ゴムは、エチレン、炭素数3乃至10の α -オレフィン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)及び5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)から成り、

(a) エチレン/ α -オレフィン(モル比)が50/50乃至95/5、

(b) ENB/VNB(モル比)が1/1乃至45/1、

(c) 沃素価が2乃至50、

(d) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.7乃至6.0 dl/g、

(e) Q値(重量平均分子量/数平均分子量)が6より大、であることを構成上の特徴とするものである。

(作用)

本発明の共重合ゴムにおいて、エチレンと α -オレフィンとのモル比(前記特徴(a))は、ゴムの柔軟性及び加硫ゴムの物性に影響を与える。即ち、エチレン含有率が上記範囲よりも高い場合には柔

即ち、後述する実施例から明らかな通り、Q値が6より大である共重合ゴムでは、垂れ角が約15°以下、殆んどの場合に10°以下であることから、変形が少く、形状保持性の優れていることが認められる。

かように本発明において形状保持率が向上することの理由は未だ明確ではないが、本発明者等は次の様に推測している。

即ち、本発明の共重合体ゴムは沸騰ヘキサンに可溶であるため高度架橋物とは考えられない。しかし、Q値が大きい値を示すことから、極限粘度の割に重量平均分子量 M_w (光散乱法による)が大きい値を示すことが理解されよう。従って、本発明の共重合体ゴム分子中には、少なからず架橋構造が形成されていることが考えられ、この架橋構造に起因して形状保持性が顕著に向上するものではないかと思われる。

(作用効果)

上述した本発明の共重合体ゴムは、形状保持性が顕著に優れ、押出物の表面は平滑であり、また

流動性も良好であり、スポンジゴムとした時の圧縮永久歪も小さいという特性を有している。

かかる本発明のゴムは、ウェザーストリップ、ドアグラスランチャネル、各種ホース類、各種シール用スポンジ、断熱スポンジチューブ、電線被覆材、各種型物成型品、及びルーフィングシート等の用途に好適に用いられる。

(発明の好適実施形態)

ゴム組成

本発明の共重合ゴムは、エチレン、炭素数3ないし10の α -オレフィン、ENB及び5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)のランダム共重合体である。

上記炭素数3ないし10の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、これら任意の2種以上の混合オレフィンなどを例示することができる。とくに好ましい α -オレフィンは、プロピレンおよび1-ブテンである。

極限粘度 $[\eta]$

本発明の共重合体ゴムの、135℃、テカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.7乃至6.0 dl/g、特に0.8乃至4.0 dl/gの範囲にある。

この極限粘度は、共重合体ゴムの分子の大きさを表わす因子である。

炭素価

本発明の共重合体ゴムの炭素価は、2乃至50、特に3乃至45の範囲にある。

この炭素価は、ゴム中のポリエチン成分の含有量を表わす因子である。

Q値

本発明の共重合ゴムにおいて、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)によるQ値(重量平均分子量/数平均分子量)は、6より大であるが、特に顕著に形状保持性が向上し、しかも強度と加工特性のバランスに優れているものは、7.5より大であって20以下の範囲にある。

なおQ値の測定は、武内若、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準じて

エチレンと α -オレフィンとの含有比率は、モル基準で、

$$\text{エチレン}/\alpha\text{-オレフィン} = 50/50 \text{ 乃至 } 95/5$$

好適には、55/45乃至85/15

の範囲にある。この含有比率は、赤外分光光度計による吸光度の測定から、或いは C^{13} NMRスペクトルメータによる強度測定から求めることができる。

ENBとVNBとの含有比率は、モル基準で、

$$\text{ENB}/\text{VNB} = 1/1 \text{ 乃至 } 45/1$$

好ましくは、2/1乃至40/1

更に好ましくは、20/1乃至40/1

の範囲にある。

共重合体ゴム中のENB/VNB含有比率は、

C^{13} NMRスペクトルメータによる強度測定、或いは重合液中の未反応のENBとVNBとの含有量をガスクロマトグラフィーで分析することによって求めることができる。

次の如くに行う。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ(製)単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとEV(Elution Volume)の相関図校正曲線を作成する。この時の濃度は0.02 wt%とする。

(2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均

$$\text{分子量} (M_w = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}), \text{重量平均分子量}$$

$$(M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}) \text{を算出し、Q値}(M_w/M_n)$$

を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通り。

サンプル調製

(i) 試料を0.04 wt%になるように α -ジクロルベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。

(ii) 試料の入っている三角フラスコに老化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

をポリマー溶液に対して 0.1 wt% 添加する。

(イ) 三角フラスコを 140℃ に加温し、約 30 分間攪拌し、溶解させる。

(ロ) その後 135℃ ~ 140℃ において、1 μ ミリポアフィルターで濾過する。

(ハ) その濾液を GPC にかける。

GPC 測定条件

次の条件で実施した。

(イ) 装置 Waters 社製 200 型

(ロ) カラム 東洋ソーダ(製)

S-タイプ (Mix タイプ)

(ハ) サンプル量 2 ml

(ニ) 温度 135℃

(ホ) 流速 1 ml/min

(ヘ) カラムの総理論段数 $2 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$

(アセトンによる測定値)

本発明の共重合体ゴムは、大きな Q 値を示すことから、極限粘度の割に大きい重量平均分子量 $\langle M \rangle_w$ (光散乱法による) を示す。これを別の表現方法で示すと、本発明の共重合体ゴムの極限粘度

を $[\eta]$ 、そのときの重量平均分子量を $\langle M \rangle_w$ とするとき、 $\langle M \rangle_w$ の分子量を有し、Q 値 (GPC による重量平均分子量/数平均分子量) が 2.5 の直鎖エチレン・プロピレン共重合体 (エチレン含有量 70 モル%) の極限粘度 $[\eta]_0$ とし

$[\eta]_0 = 7.2 \times 10^{-4} \langle M \rangle_w^{0.67}$ により計算し、

$[\eta]/[\eta]_0 = g_{\eta}^*$ と定義するとき、 g_{η}^* が 0.2 乃至 0.94、特に 0.4 乃至 0.93 の範囲にある。

この様に g_{η}^* が 1 より相当小さい値を示すことは、エチレンとの共重合成分である α-オレフィンに起因する短鎖分岐の他に架橋構造の存在が考えられる。

即ち、本発明の共重合ゴムは、沸騰ヘキサンに可溶であるので高度架橋物とは考えられないが、少なからず架橋構造が形成されており、これにより本発明の共重合ゴムは形状保持性が顕著に向上しているものと推定される。

配合剤

本発明の共重合体ゴムには、それ自体公知のゴム配合剤、例えば該共重合体ゴム 100 重量部当

たり、充填剤を 300 重量部以下、軟化剤を 250 重量部以下、加硫剤を 0.1 乃至 20 重量部、及び加硫促進剤 0.1 乃至 20 重量部の量で配合することができる。

充填剤としては、カーボンブラック、ホワイトカーボン (ケイ酸化合物)、炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの無機充填剤；ハイスチレン樹脂、クマロンインデン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、石油樹脂などの有機充填剤を挙げることができる。このうち特に無機充填剤が好ましく使用される。

軟化剤としては、プロセス油、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；密ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸およ

び脂肪酸塩；石油樹脂などの合成高分子物質；を挙げることができる。

加硫剤としては、過酸化物、硫黄、一塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどの硫黄化合物、酸化マグネシウム、亜鉛華、鉛丹などの金属化合物を挙げることができる。中でも硫黄又は過酸化物が好ましい。加硫促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾール-ジスルフィドなどのチアゾール系；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジ-オルソ-トリルグアニジン、オルソ-トリル-

パイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン系；アセトアルデヒド-アニリン反応物；フタルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミン、又はアルデヒド-アンモニア系；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系；チオカルバニリド、ジエチルチオユリアジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジ-オルソ-トリルチオユリアなどのチオユリア系；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン

酸テルルなどのジチオ酸塩系；ジブチルキサンテゲン酸亜鉛などのザンテート系；などを挙げることができる。

また、その他必要に応じて、活性剤、分散剤、可塑剤、粘着付与剤、着色剤、発泡剤、発泡助剤、滑剤、老化防止剤、その他添加剤を併用することができる。

例えば可塑剤としては、フタル酸エステル系、アジピン酸エステル系、セバシン酸エステル系、リン酸系など、粘着付与剤としては、クマロンインデン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、キシレン・ホルマリン樹脂など、着色剤としては、無機および有機顔料など、発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド、カルシウムアジド、パラトルエンスルホンヒドラジドなど、発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、尿素などを使用することができる。

加硫

本発明の共重合ゴムは、通常のエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴムと同様にして加硫することができる。

加硫は硫黄加硫によっても、ペルオキシド加硫系でも行ない得る。

この場合、ペルオキシドとして、ジクミルペルオキシド、1,1'-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサンなどが例示される。またその際の加硫助剤として、硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドのような硫黄化合物、エチレンジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、メタフェニレンビスマレイミド、トリレンビスマレイミドのような多官能性モノマー、*p*-キノンジオキシム、*p,p'*-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのオキシム化合物などを単独でもしくは混合して用いることができる。

加硫条件は加硫剤の種類によっても異なるが、通常100ないし250℃、好ましくは120ないし200℃の温度で10ないし60分間、好ましくは20ないし40分間行うのがよい。とくにペルオキシド加硫を行う場合は、加硫時間はペルオキシドの半減期の4倍程度とするのがよい。

共重合体ゴムの製造

本発明の共重合ゴムを製造するには、例えば炭化水素媒体中、(a)可溶性バナジウム化合物、例えば式 $VO(OR)_nX_{3-n}$ （ただし、Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq n \leq 3$ ）又は VX_4 で表わされるバナジウム化合物及び(b) $R'_mAX'_3-m$ （ただし、R'は炭化水素基、X'はハロゲン、 $0 < m < 3$ ）で示される有機アルミニウム化合物から形成される触媒の存在下、エチレン、炭素数3ないし10の α -オレフィン、ENB及びVNBを、所望組成となるような割合でランダム共重合すればよい。

前記一般式で示されるバナジウム化合物の具体例として、 $VO(OCH_3)Cl_2$ 、 $VO(OCH_3)_2Cl$ 、 $VO(OCH_3)_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、

$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、
 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 、
 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、
 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、
 $\text{VO}(\text{On-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 、
 $\text{VO}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VO}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、
 $\text{VO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 VOCl_3 、 VCl_4 あるいは
 これらの混合物などを例示することができる。こ
 れらの中では、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 VOCl_3 などを用
 いるのがとくに好ましい。

前記式で示される有機アルミニウム化合物とし
 ては、 m が $0.5 \leq m \leq 2.5$ 、とくに $1 \leq m \leq 2$ の
 ものが好ましい。このような有機アルミニウム化
 合物としては、例えば $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ 、
 $(\text{CH}_3)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $(\text{CH}_3)\text{AlCl}_2$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AlCl}$ 、
 $(\text{C}_3\text{H}_7)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{AlCl}_2$ 、
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、
 $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2$ あるいはこれらの混合物などを

20 ないし 80℃、重合圧力は、一般には 0 ない
 し 50 kg/cm^2 、好ましくは 0 ないし 20 kg/cm^2 に
 保持される。共重合ゴムの分子量調節のため適宜、
 水素のような分子量調節剤を存在させることがで
 きる。

(実施例)

実施例 1

攪拌羽根を備えた 15 ℓ のステンレス製重合器
 を用いて、連続的にエチレン・プロピレン・5-
 エチリテン-2-ノルボルネン・5-ビニル-2-
 ノルボルネンの四元共重合反応を行った。

すなわち、重合器上部から重合溶媒としてヘキ
 サンを毎時 5 ℓ の速度で連続的に供給する。

一方、重合器下部から重合器中の重合液が常に
 5 ℓ となるように連続的に重合液を抜き出す。

触媒としては、 VOCl_3 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 及び
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を使用した。

即ち、 VOCl_3 は重合器中のバナジウム原子濃度
 が 0.55 mmol/ℓ となるように、また

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 及び $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ は、重合

例示することができる。

有機アルミニウム化合物とバナジウム化合物の
 使用割合は、 Al/V (原子比) として 2 ないし
 50、とくに 5 ないし 30 の範囲が好ましい。

共重合は、炭化水素媒体中で行うことができる。
 例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のよ
 うな脂肪族炭化水素、シクロヘキサンのような脂
 環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンの
 ような芳香族炭化水素を単独でまたは混合して溶
 媒に用いることができる。あるいは α -オレフィ
 ンの過剰を用いて反応媒体とすることもできる。

共重合は、反応媒体中、前記バナジウム化合物
 が 0.01 ないし 5 mmol/ℓ 、好ましくは 0.1
 ないし 2 mmol/ℓ の濃度になるようにするの
 が好ましい。エチレンと α -オレフィンの供給割
 合は、重合条件によっても異なるが、通常モル比
 で 20/80 ないし 80/20 程度であり、また ENB
 と VNB の供給比率は通常モル比で 1/1 ないし 60/
 1、とくに 2/1 ないし 50/1 程度の範囲とされる。
 重合温度は一般に 0 ないし 100℃、好ましくは

器中のアルミニウム原子濃度がそれぞれ 1.98
 mmol/ℓ 、1.32 mmol/ℓ となる様に重合器中に
 連続的に供給した。

モノマーのエチレンは 170 ℓ/hr 、及びプロ
 ピレンは 375 ℓ/hr の速度で連続供給した。ま
 た 5-エチリテン-2-ノルボルネン及び 5-ビ
 ニル-2-ノルボルネンは、重合器中の濃度がそ
 れぞれ 6.7 g/ℓ 、0.35 g/ℓ となる様に連続供
 給した。

また、分子量調節剤としては、水素を使用し、
 これを重合器ガス相の水素濃度が 3.1 mol とな
 る様に供給した。

共重合反応は、重合器外部ジャケットに冷却水
 を循環させることにより、40℃の温度で行なっ
 た。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なう
 とエチレン・プロピレン・5-エチリテン-2-
 ノルボルネン・5-ビニル-2-ノルボルネン共
 重合体が均一な溶液状態で得られる。重合器下部
 から抜き出した重合液中に少量のメタノールを添

加して重合反応を停止させ、スチームストリップ
ング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、80
℃で一昼夜減圧乾燥した。

以上の操作でエチレン・プロピレン・5-エチ
リテン-2-ノルボルネン・5-ビニル-2-ノ
ルボルネン共重合体が毎時265gの速度で得ら
れた。

共重合体のエチレン含有量は74モル%、極限
粘度 $[\eta]$ 2.65 dl/g、ヨウ素価21.1、5-エチ
リテン-2-ノルボルネン/5-ビニル-2-ノ
ルボルネンモル比2.31/1、Q値8.6、 g_{η}^* 0.88
であった。

得られた共重合体ゴムを、下記処方により、8
インチオープンロールを用いて、ロール表面温度
60℃で25分間混練し、配合物を調製した。

処方

エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム	100	重量部
亜鉛華	5	"
ステアリン酸	1	"
FEF カーボンブラック	45	"

$$\theta = \arctan (b/40)$$

により算出した。

尚、試験片は、内寸法130×110×2mmの
金型を用いて50℃の熱プレスで10分間圧縮し
て作成した。金型との付着防止にはポリエステル
フィルムを使用した。

この垂れ角度は、形状保持性を示すものであり、
この値が小さいほど形状保持性は良好である。

表面粗さ：押出物の表面粗さは、キャピラリー・
エクストルージョン・レオメーターで、ダイ穴径
1.5mm ϕ 、L/D10のダイを用い、120℃、ず
り速度395 sec⁻¹で押出したストランドの表面
を、表面粗さ計(サーフコム200R型、東京精
密社製)で測定し、10点平均粗さR_zで示した。

ずり速度：上記のキャピラリー・エクストル
ージョン・レオメーターで、120℃でずり応力2.4
×10⁶(dyne/cm²)で押出した時のずり速度(sec⁻¹)
で示した。

このずり速度は、プレス、インジェクション及
びトランスファー成形時の金型内流動性を示すも

パラフィン系プロセスオイル	30	重量部
テトラメチルチウラムモノスルフィド(TMTM)	1	"
硫黄	1	"

得られた配合物について、ムーニー粘度、最適
加硫時間、垂れ角度、押出物の表面粗さ及びずり
速度を測定した。各々の測定方法は次の通りであ
る。

ムーニー粘度：125℃の温度で、JIS K6300
に準拠して測定した。

最適加硫時間T₉₀：オシレーティングディスク
レオメータ(モンサント社製)を用いて、160
℃の温度において有効トルクの90%に達するま
での時間として測定した。

垂れ角度：第1図に垂れ角度の試験装置を示す。

即ち、第1図において、厚さ5mmの鋼製の試験
片取付台1上に、試験片(幅25mm、長さ90mm、
厚さ2mm)2を載置し、ビス3,3を用いて押え板
4により該試験片2を固定する。

これを50℃のエアークーリング中に10分間保
持した後、垂れ角度 θ を、

のである。

加硫ゴム物性：前記配合物を160℃、30分
間プレス加硫したものを、JIS K6301に準拠し
て測定した。

尚、圧縮永久歪は、100℃、22時間、25
%圧縮の条件で実施した。

以上の実施例1において、共重合体ゴムの性状
等の各種測定結果をそれぞれ第1表及び第2表に
示す。

実施例2～9、比較例1～7

実施例1において、種々の重合条件を変えるこ
とにより異なる性状の共重合体を得た。

得られた共重合体を実施例1と同様に評価した。
共重合体性状等を第1表に示す。

第 2 表

		実施例									比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
共重合体性状	極限粘度(η) (dl/g)	2.65	2.67	2.83	2.59	1.62	2.73	2.65	2.71	2.42	2.36	2.78	2.41	2.06	2.55	2.14	2.47
	エチレン含量 (モル%)	74	70	68	67	91	58	68	74	65	70	68	78	71	67	67	71
	ヨウ素価	21.1	28.3	42.1	26.1	19.9	23.2	21.5	14.0	22.8	12.5	21.8	9.5	12.5	22.5	11.8	21.0
	ENB/VNB (モル比)	23.1	27.0	35.1	37.1	22.2	25.5	15.1	11.0	14.0	—	—	0.75	11.1	31.4	5.3	3.0
	Q 値 g%	8.6 0.88	11.2 0.90	7.7 0.92	8.3 0.93	7.6 0.87	9.1 0.89	6.8 0.82	8.4 0.77	10.5 0.80	9.7 0.45	9.1 0.96	7.5 0.18	2.8 0.79	4.5 0.91	2.8 0.92	5.0 0.41
未加硫ゴム性状	ムーニー粘度 ML ₁₊₁₀ 125℃	36	37	42	34	23	39	35	38	30	29	39	30	27	32	27	31
	最適加硫時間 T ₉₀ (分)	17.8	14.3	12.4	16.0	17.1	16.4	17.3	19.8	17.6	39.6	17.5	21.0	19.6	16.8	20.4	17.9
	垂れ角度 (度)	8	9	6	11	4	7	8	6	8	34	21	15	22	20	31	7
	押出物表面 粗さ(μm)	9.3	7.6	6.1	10.6	4.1	11	8.8	8.1	6.8	5.6	27.3	5.0	21.1	26.1	25.2	6.2
	すり速度 (sec ⁻¹)	85	90	92	92	132	81	91	85	96	106	59	92	51	60	52	81
加硫ゴム性状	引張強さ (kgf/cm ²)	145	154	148	140	190	137	141	146	140	75	129	97	106	147	150	95
	圧縮永久歪 (%)	35	35	32	37	40	33	36	39	41	76	40	48	44	33	38	42

実施例 10

実施例 1 の共重合体 100 重量部に亜鉛華 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、SRFカーボンブラック 120 重量部、パラフィン系プロセスオイル 65 重量部を OOC 型バンバリーミキサー（神戸製鋼所製）を用い約 150℃、6 分間で混練した。得られた混練物を約 70℃まで冷却し、ロール表面温度約 60℃での 14 インチオープンロールにて、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤などを、約 10 分間で混練し、下記組成の発泡用組成物を得た。

エチレンαオレフィン共重合体	100 重量部
亜鉛華	5
ステアリン酸	2
SRFカーボンブラック	120
パラフィン系プロセスオイル	65
加硫促進剤 MBT	2
＼ ZnBDC	1
＼ TeEDC	0.5
＼ EU	0.5
硫黄	2
脱泡剤	6
ポリエチレングリコール	1
発泡剤 OOSH	5

この組成物をスクリー径 50 mmφ、L/D 12 の押出機（田辺プラスチック社製）で、ダイ及びヘッド温度 80℃、バレル前部温度 70℃、同後部温度 60℃で 1.5 m/分の押出速度で押出し、後に続く 220℃に設定された熱風加硫槽（マイクロ電子社製）に連続的に導き、滞留時間 6 分間で加硫及び発泡を完了させスポンジゴムを得た。

なお得られたスポンジゴムの横断面端面図を第 2 図に示した。肉厚約 2 mm、内径は形崩れがなければ 16 mm、平板部の幅は 20 mm である。

このスポンジゴムを用い、日本ゴム協会標準規格の膨脹ゴム物理試験方法に規定された方法に従って、みかけ比重を測定した。またこのスポンジゴムを用い、圧縮永久歪、形状保持率、表面粗さを測定した。

圧縮永久歪は、第 2 図の A B 間の 50% 相当量を圧縮し、70℃のオープン中に 22 時間保持した後、JIS K6301 の測定法に従って求めた。

形状保持率は、第 2 図の E F の間隔 D と C D の間隔 H を測定し、(H/D)×100 (%) として求め

九。

ポンジゴムの形状を示す図である。

表面粗さは、A点を含む長手方向の線上に沿って、実施例1に用いたと同じ表面粗さ計を用いて10点平均粗さで求めた。

比較例 8

比較例 2 で用いた共重合体を用いる以外は実施例 7 と同じである。

第 3 表

	実施例 7	比較例 8
スポンジゴムの性状		
みかけ比重	0.45	0.47
圧縮永久歪(%)	31	40
形状保持率(%)	82	68
表面粗さ(μm)	18	23

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 鈴木 郁 男

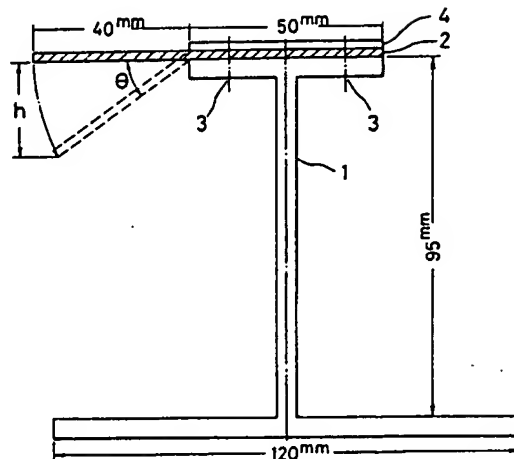


4. 図面の簡単な説明

第1図は、垂れ角度の測定方法を説明するための図、

第 2 図は、実施例 7 及び比較例 5 で調製したス

第 1 圖



第 2 圖

